

HARDENING RESIN COMPOSITION

Patent number: JP7173404
Publication date: 1995-07-11
Inventor: NAKAYAMA KAZUYA; ANDOU NAOTAMI
Applicant: KANEKA FUCHI CHEMICAL IND
Classification:
- International: C08F230/08; C08K5/00; C08L101/10; C09D201/00;
C09D201/10; C08F230/00; C08K5/00; C08L101/00;
C09D201/00; C09D201/02; (IPC1-7): C08L1C 1/10;
C08F230/08; C09D201/00
- european:
Application number: JP19930318058 19931217
Priority number(s): JP19930318058 19931217

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7173404

PURPOSE: To provide a hardening resin composition improved in weatherability. CONSTITUTION: A hardening resin composition comprises an emulsion of a polymer contg. a silyl group represented by the formula (where R<1> represents a monoivalent hydrocarbon group, such as alkyl; X<1> represents a halogen atom, an alkoxy group or the like, and a represents an integer of 0 to 2), and a film-forming aid component prepared by dissolving or suspending a UV absorber and/or a light stabilizer.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-173404

(43)公開日 平成7年(1995)7月11日

(51)Int.Cl.⁶

C08L 101/10
C08F 230/08
C09D 201/00

識別記号

L T B
MNU
P D E

序内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全11頁)

(21)出願番号

特願平5-318058

(22)出願日

平成5年(1993)12月17日

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 中山 和也

兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63

(72)発明者 安藤 直民

兵庫県加古郡播磨町野添三丁目130-1

(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 耐候性にすぐれた硬化性樹脂組成物を提供すること。

【構成】 一般式(I):

【化23】

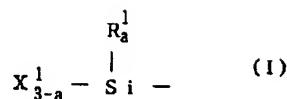


(式中、R¹はアルキル基などの1価の炭化水素基、X¹はハログン原子、アルコキシ基など、aは0~2の整数を示す)で表わされるシリル基含有重合体のエマルジョン(A)ならびに紫外線吸収剤および/または光安定剤を溶解または懸濁させた成膜助剤成分(B)を含有してなる硬化性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(I) :

【化1】



(式中、R¹は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、X¹はハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシル基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基またはアミノ基、aは0～2の整数を示す(ただし、R¹またはX¹がそれぞれ2以上であるばあいには、これらは同一または相異なる))で表わされるシリル基を含有する重合体のエマルジョン(A)ならびに紫外線吸収剤および/または光安定剤を溶解または懸濁させた成膜助剤成分(B)を含有してなる硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 一般式(I)で表わされるシリル基を含有する重合体がアルコキシシリル基含有ビニル系単量体1～30重量%、ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系単量体0.1～10重量%および残部他のビニル系単量体からなる重合成分をポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性界面活性剤を用いて共重合してなる乳化共重合体である請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、耐候性、耐久性などが要求される建築物内外装、自動車、家電用品などに、すぐれた塗膜性能を付与しうる硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、塗料や接着剤としては、公害防止および省資源の観点から、有機溶剤が用いられたものから水性のものへの転換が試みられている。

【0003】しかしながら、従来の水性のものには、一般に水分散性樹脂が用いられており、該水分散性樹脂は、架橋性の官能基を有せず、その結果として乳化重合の際に界面活性剤が用いられたばあいには、その影響を強く受けたため、有機溶剤が用いられたものと対比して形成された塗膜の耐候性、耐水性、耐汚染性などの塗膜物性がいちじるしくわるいという欠点があった。

【0004】この欠点を改良するために種々の試みが提案されており、その1つに架橋性の官能基であるアルコキシシリル基を有する重合体のエマルジョンの塗料への応用が提案されている(特開平3-227312号公報)。

【0005】しかしながら、前記エマルジョンにおいても、さらに耐候性の向上が望まれており、紫外線吸収剤や光安定剤などの使用が考えられるが、固体の紫外線吸収剤や光安定剤をエマルジョンへ添加する際には、これ

らを均一に分散させることが困難であるといった問題がある。

【0006】

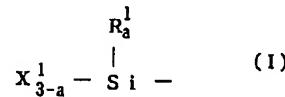
【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、前記従来技術に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定のシリル基を含有する重合体のエマルジョン、ならびに紫外線吸収剤および/または光安定剤を溶解または懸濁させた成膜助剤成分を含有した硬化性樹脂組成物を用いたばあいには、耐候性がいちじるしく向上した塗膜を形成することができるを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、一般式(I) :

【0008】

【化2】



【0009】(式中、R¹は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、X¹はハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシル基、アシロキシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ基またはアミノ基、aは0～2の整数を示す(ただし、R¹またはX¹がそれぞれ2以上であるばあいには、これらは同一または相異なる))で表わされるシリル基を含有する重合体のエマルジョン(A)ならびに紫外線吸収剤および/または光安定剤を溶解または懸濁させた成膜助剤成分(B)を含有してなる硬化性樹脂組成物に関する。

【0010】

【作用および実施例】本発明に用いられるエマルジョン(A)をうるための前記一般式(I)で表わされるシリル基を含有する重合体(以下、重合体(A)という)には、とくに限定がなく、たとえば一般式(I)で表わされるシリル基を含有した、エポキシ樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素樹脂などがあげられるが、これらのなかでは、えられる硬化性樹脂組成物を用いて形成された塗膜が耐候性および耐薬品性にすぐれ、また樹脂設計の幅が広く、低価格であるという点から、アクリル系樹脂が好ましい。

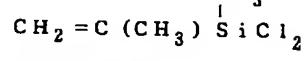
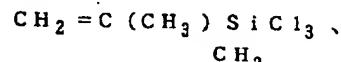
【0011】前記重合体のエマルジョン(A)を調製する方法には、とくに限定がなく、たとえば前記一般式(I)で表わされるシリル基を含有するビニル系単量体(以下、モノマー(A-1)という)およびこれと共重合可能な他のビニル系単量体(以下、モノマー(A-2)という)を重合する方法が、容易に前記重合体のエマルジョン(A)をうることができるという点から好ましい。

【0012】なお、前記一般式(I)において、R¹を示すアリール基としては、たとえば炭素数が6～10のものが好ましく、またアラルキル基としては、たとえば炭素数が7～10のものが好ましい。

【0013】前記モノマー(A-1)の具体例としては、たとえば

【0014】

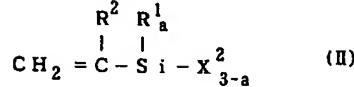
【化3】



【0015】などの一般式(II)：

【0016】

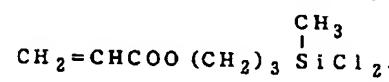
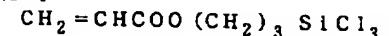
【化4】



【0017】(式中、R¹およびaは前記と同じ、R²は水素原子またはメチル基、X²はハロゲン原子を示す)で表わされる化合物：

【0018】

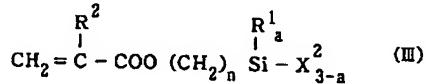
【化5】



【0019】などの一般式(III)：

【0020】

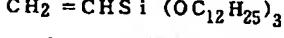
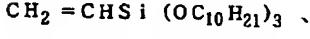
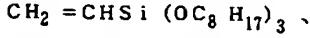
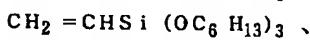
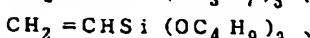
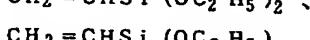
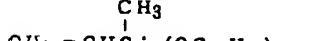
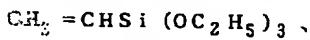
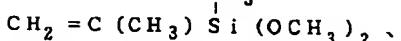
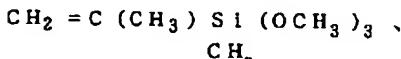
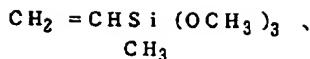
【化6】



【0021】(式中、R¹、R²、X²およびaは前記と同じ、nは1～12の整数を示す)で表わされる化合物：

【0022】

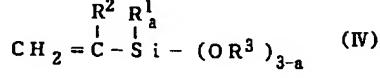
【化7】



【0023】などの一般式(IV)：

【0024】

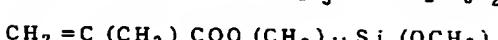
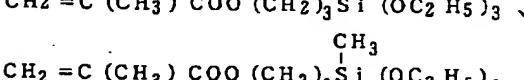
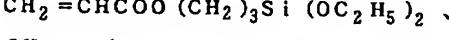
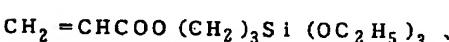
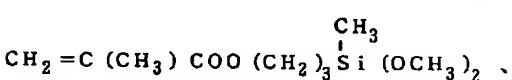
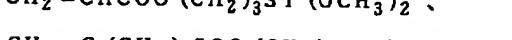
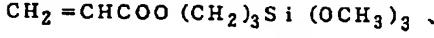
【化8】



【0025】(式中、R¹、R²およびaは前記と同じ、R³は炭素数1～16のアルキル基を示す)で表わされる化合物：

【0026】

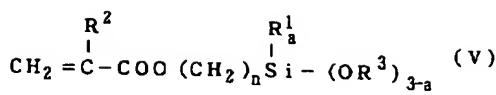
【化9】



【0027】などの一般式(V)：

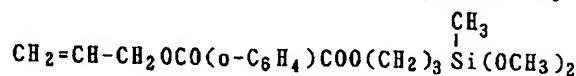
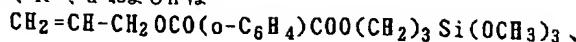
【0028】

【化10】



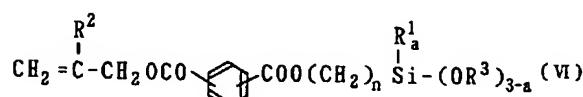
前記と同じで表わされる化合物;
【0030】
【化11】

【0029】(式中、R¹、R²、R³、aおよびnは



【0031】などの一般式(VI):

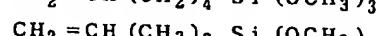
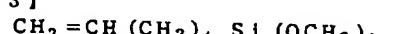
【0032】



【0033】(式中、R¹、R²、R³、aおよびnは
前記と同じで表わされる化合物;

【0034】

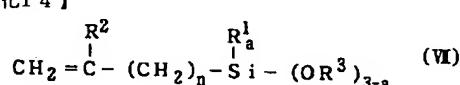
【化13】



【0035】などの一般式(VII):

【0036】

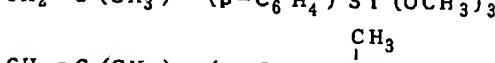
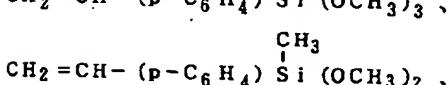
【化14】



【0037】(式中、R¹、R²、R³、aおよびnは
前記と同じで表わされる化合物;

【0038】

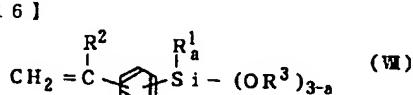
【化15】



【0039】などの一般式(VIII):

【0040】

【化16】



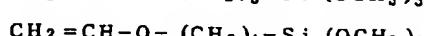
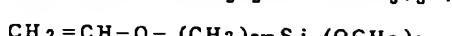
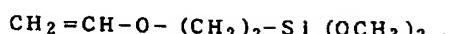
【0041】(式中、R¹、R²、R³およびaは前記
と同じで表わされる化合物;

【0042】

【化17】

【化12】

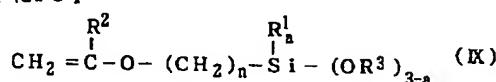
【化13】



【0043】などの一般式(X):

【0044】

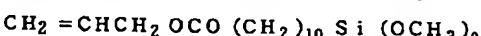
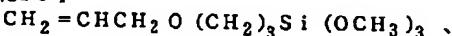
【化18】



【0045】(式中、R¹、R²、R³、aおよびnは
前記と同じで表わされる化合物;

【0046】

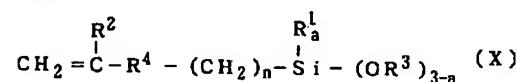
【化19】



【0047】などの一般式(X):

【0048】

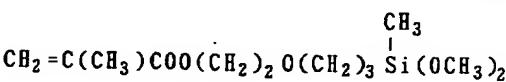
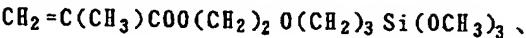
【化20】



【0049】(式中、R¹、R²、R³、aおよびnは
前記と同じ、R⁴は-CH₂O-または-CH₂OCO
-を示す)で表わされる化合物;

【0050】

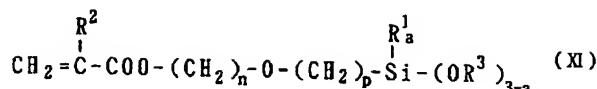
【化21】



【0051】などの一般式(XI):

【0052】

【化22】



【0053】(式中、R¹、R²、R³、a およびnは前記と同じ、pは1~12の整数を示す)で表わされる化合物などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、取り扱いの容易さ、価格の点および反応副生成物が生じない点から、アルコキシリル基含有ビニル系单量体が好ましい。

【0054】前記モノマー(A-2)には、とくに限定がなく、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート系单量体;トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、ペントフルオロプロピル(メタ)アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、β-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ペントフルオロプロピレンなどのフッ素含有ビニル系单量体;スチレン、α-メチルスチレン、クロロスチレン、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル单量体;(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸などのα, β-エチレン性不饱和カルボン酸;スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などの重合可能な炭素-炭素二重結合を有する酸、またはこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などの塩;無水マレイン酸などの酸無水物またはこれらと炭素数1~20の直鎖または分岐鎖を有するアルコールとのハーフエステル;ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基を有する(メタ)アクリレート;(メタ)アクリルアミド、α-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、またはこれらの塩酸、酢酸塩、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物;(メタ)アクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系单量体;グリジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有ビニル系单量体;2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール

(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシスチレン、アロニクスM-5700(東亜合成化学工業(株)製)、PlacelFA-1、PlacelFA-3、PlacelFA-4、PlacelFM-1、PlacelFM-4(以上、ダイセル化学工業(株)製)、HE-10、HE-20、HP-10、HP-20(以上、(株)日本触媒製)、ブレンマーPPシリーズ、ブレンマーPEPシリーズ、ブレンマーAP-400、ブレンマーNKH-5050、ブレンマーGLM(以上、日本油脂(株)製)、水酸基含有ビニル系変性ヒドロキシアルキルビニル系モノマーなどの水酸基含有ビニル系单量体;ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350などのブレンマーPEシリーズ、ブレンマーPM-100、PM-200、PM-400などのブレンマーPMシリーズ、ブレンマーAE-350などのブレンマーAEシリーズ(以上、日本油脂(株)製)、MA-30、MA-50、MA-100、MA-150、RA-1120、RA-2614、RMA-564、RMA-568、RMA-1114、MPG 130-MA(以上、日本乳化剤(株)製)などのポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系单量体;(メタ)アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類などのα, β-エチレン性不饱和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸またはリン酸エステル類との縮合生成物などのリン酸エステル基含有ビニル化合物またはウレタン結合やシロキサン結合を含む(メタ)アクリレートなどのビニル化合物;ビニルビリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物;イタコン酸ジアミド、クロトンアミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルビロリドンなどのアミド基含有ビニル系化合物;東亜合成化学工業(株)製のマクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5などの化合物、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロブレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他のビニル系单量体;旭電化工業(株)製のLA87、LA82、LA22などの重合型光安定剤、重合型紫外線吸収剤などがあげられる。

【0055】前記モノマー(A-2)の種類は、えられる硬化性樹脂組成物の目的とする物性に応じて選択すればよい。たとえば、えられる樹脂組成物を用いて形成された塗膜に撥水性を与え、耐水性および耐久性を向上させるためには、フッ素含有ビニル系单量体やシロキサン含有ビニル系单量体を用いることが好ましく、えられるエマルジョン(A)の安定性を向上させるためには、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、ジメチルアミノエチ

ル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、水酸基含有ビニル系单量体、ポリプロピレングリコールメタクリレートなどの親水性单量体を用いることが好ましい。また酸性ビニル系单量体を用いたばあいには、エマルジョン(A)の機械的安定性が向上する。さらにn-ブチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの炭素数4以上のアルキル基またはシクロアルキル基を有するメタクリレートを用いたばあいには、シリル基の安定性が向上する。なお該アルキル基またはシクロアルキル基を有するメタクリレートは重合成分全量100部(重量部、以下同様)に対して60~98.9部用いられることが好ましい。

【0056】また、前記モノマー(A-2)のなかでポリオキシエチレン鎖を有する親水性单量体を用いたばあいには、前記モノマー(A-1)中のシリル基の安定性が低下することなく、エマルジョン(A)の機械的安定性やえられる硬化性樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性、光沢などが向上するので好ましい。なお、かかるポリオキシエチレン鎖を有する親水性单量体を用いるばあいの配合量は、重合成分全量100部に対して0.1~10部となるように調整することが好ましい。かかる配合量が0.1部未満であるばあいには、エマルジョン(A)の機械的安定性や、えられる硬化性樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性および光沢が低下するようになる傾向があり、また10部をこえるばあいには、塗膜が軟化し、汚れが付着しやすくなる傾向がある。

【0057】なお、本発明においては、前記モノマー(A-2)として、たとえばポリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、トリアリルシアヌレートなどの重合性の不飽和二重結合を2以上有する单量体を用いることによって、生成するポリマーが架橋構造を有するようにすることもできる。

【0058】モノマー(A-1)およびモノマー(A-2)の配合量は、重合成分全量100部に対してモノマー(A-1)の配合量が1~40部、なかんづく2~25部、すなわちモノマー(A-2)の配合量が60~99部、なかんづく75~98部となるように調整することが好ましい。モノマー(A-1)の配合量が1部未満であるばあいには、えられる樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性および耐候性が劣る傾向があり、また40部をこえるばあいには、エマルジョン(A)の安定性が低下する傾向がある。

【0059】なお、本発明においては、水中でのアルコキシリル基が安定しており、低価格であり、えられる樹脂組成物を用いて塗膜を形成する際の副生成物が塗膜に悪影響を与えないという点から、前記モノマー(A-1)としてアルコキシリル基含有ビニル系单量体およびモノマー(A-2)としてポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系单量体を用いてえられた重合体

(A)が好ましく、なかでもアルコキシリル基含有ビニル系单量体1~30重量%、なかんづく2~25重量%、ポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系单量体0.1~10重量%、なかんづく0.5~10重量%および残部他のビニル系单量体からなる重合成分を共重合してなる乳化共重合体が、アルコキシリル基の安定性、エマルジョン(A)の機械的安定性ならびにえられる樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性および光沢がすぐれるという点からとくに好ましい。

【0060】前記モノマー(A-1)とモノマー(A-2)とを通常の方法で重合することによって重合体(A)をうることができると、かかる重合法としては、エマルジョン(A)の粒子径および安定性を考慮すると乳化重合法が好ましい。

【0061】前記乳化重合法には、とくに限定がなく、たとえばバッチ重合法、モノマー滴下重合法、乳化モノマー滴下重合法などの各種乳化重合法のなかから適宜選択して採用することができるが、本発明においては、とくに製造時の乳化物の安定性を確保するうえで、モノマー滴下重合法および乳化モノマー滴下重合法が好ましい。また、異なる組成物のモノマーまたは乳化モノマー液を多段階重合することにより、多層構造を有する粒子をうることもできる。なお、えられる重合体の安定性をさらに向上させようとするばあいには、乳化剤として界面活性剤を用いることが好ましい。

【0062】前記界面活性剤としては、通常の乳化重合に用いられるものであればとくに限定ではなく、イオン性または非イオン性の界面活性剤があげられる。

【0063】前記イオン性界面活性剤としては、たとえばNewcol-560SN、Newcol-560SF(以上、日本乳化剤(株)製)、エマールNC-35、レペールWZ(以上、花王(株)製)などのポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート、Newcol-707SN、Newcol-707SF、Newcol-723SF、Newcol-740SF(以上、日本乳化剤(株)製)などのポリオキシエチレンアリルエーテルサルフェート、Newcol-861SE(日本乳化剤(株)製)などのオクチルフェノキシエトキシエチルスルホネート、Newcol-1305SN(日本乳化剤(株)製)などのポリオキシエチレントリデシルエーテルサルフェートなどのポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性界面活性剤；ラウリルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、イソオクチルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのスルホン酸塩；イミダゾリウムラウレート、アンモニウムハイドロオキサイドなどのアンモニウム塩などが代表例としてあげられるが、これらのなかでは、前記モノマー(A-1)中のシリル基が安定化された状態で重合反応が進行するという点から、ポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性界面活性剤が好ましい。

【0064】また前記非イオン性界面活性剤としては、たとえばポリエチレングリコールノニルフェニルエーテ

ル；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどのポリオキシエチレン類；L-77、L-720、L-5410、L-7602、L-7607（以上、ユニオンカーバイド社製）などのシリコーンを含む非イオン系の界面活性剤などが代表例としてあげられる。

【0065】また、本発明においては、乳化剤として1分子中に重合性二重結合を有する反応性界面活性剤を用いることができ、とくに分子内にポリオキシエチレン基を有する反応性界面活性剤を用いたばあいには、えられる硬化性樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性が向上する。

【0066】かかる反応性界面活性剤の具体例としては、たとえばアデカリソープNE-10、NE-20、NE-30、NE-40、SE-10N（以上、旭電化工業（株）製）、Antox-MS-60（日本乳化剤（株）製）、アクアロンRN-20、RN-30、RN-50、HS-10、HS-20、HS-1025（以上、第一工業製薬（株）製）などがあげられる。

【0067】前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができ、その使用量は、重合成分全量100部に対して10部以下、なかんづく0.5～8部であることが好ましい。かかる界面活性剤の使用量が10部をこえるばあいには、えられる樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

【0068】なお、重合成分として前記アルコキシリル基含有ビニル系单量体およびポリオキシエチレン鎖を有する親水性ビニル系单量体を用いて乳化重合体をうるばあいには、乳化剤として前記ポリオキシエチレン鎖を有するアニオン性界面活性剤を重合成分全量100部に対して0.2～10部、なかんづく0.5～8部用いることが、アルコキシリル基に対する安定性の点から好ましい。

【0069】また、塗膜の耐水性をさらに向上させるためには、かかる界面活性剤を用いるかわりに、前記一般式（I）で表わされるシリル基を導入した水溶性樹脂を用いてもよい。

【0070】前記モノマー（A-1）とモノマー（A-2）との重合をより安定に行なうために、重合開始剤としてレドックス系触媒を用いることができる。また、重合中の混合液の安定性を保持し、重合を安定に行なうためには、温度は70℃以下、なかんづく40～65℃であることが好ましく、シリル基の安定化のために、pHは5～8、なかんづく5～7となるように調整することが好ましい。

【0071】前記レドックス系触媒としては、たとえば過硫酸カリウムまたは過硫酸アンモニウムと酸性亜硫酸ナトリウムまたはロンガリットとの組み合わせ、過酸化水素とアスコルビン酸との組み合わせ、t-ブチルハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物と酸性亜

硫酸ナトリウム、ロンガリットなどとの組み合わせなどがあげられる。とくに、有機過酸化物と還元剤との組み合わせが安定に重合を行なうという点から好ましい。

【0072】前記重合開始剤の使用量は、重合成分全量100部に対して0.01～10部、なかんづく0.05～5部であることが好ましい。かかる重合開始剤の使用量が0.01部未満であるばあいには、重合が進行しにくくなるがあり、10部をこえるばあいには、生成する重合体の分子量が低下し、えられる樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐久性が低下する傾向がある。

【0073】また、重合開始剤の触媒活性を安定的に付与するために硫酸鉄などの2価の鉄イオンを含む化合物とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウムなどのキレート化剤を用いてもよい。かかるキレート化剤の使用量は、重合成分全量100部に対して0.0001～1部、なかんづく0.001～0.5部であることが好ましい。

【0074】かくしてえられる重合体のエマルジョン（A）にたとえば所望量の脱イオン水などを添加することにより、エマルジョン（A）中の樹脂固形分濃度が、20～70重量%、なかんづく30～60重量%となるように調整することが好ましい。かかる樹脂固形分濃度が70重量%をこえるばあいには、系の濃度がいちじるしく上昇するため、重合反応に伴なう発熱を除去することが困難になったり、重合器からの取り出しに長時間を要するようになる傾向がある。また、樹脂固形分濃度が20重量%未満であるばあいには、重合操作の面では何ら問題は生じないものの、1回の重合操作によって生じる樹脂量が少なく、経済面で不利となるうえ、塗膜形成の際に膜厚が薄くなってしまい、性能劣化をおこしたり、塗装作業性の点で不利となる傾向がある。

【0075】なお、本発明に用いられるエマルジョン（A）は、平均粒子径が0.02～1.0μm程度といった超微粒子から構成されているので、すぐれた被膜形成能を有するものである。

【0076】成膜助剤成分（B）に用いられる成膜助剤にはとくに限定がなく、たとえば一般式：HO-(CH₂CH₂O)_m-R⁵（式中、R⁵は水素原子または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、mは1～5の整数を示す）で表される（ポリ）エチレングリコールまたは（ポリ）エチレングリコールモノアルキルエーテル、一般式：R⁷CO-O-(CH₂CH₂O)_q-R⁶（式中、R⁶は水素原子または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、qは1～5の整数、R⁷は炭素数1～10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示す）で表される（ポリ）エチレングリコールエステルまたは（ポリ）エチレングリコールエーテルエステル、一般式：HO-(C₃H₆O)_r-R⁸（式中、R⁸は水素原子または炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、rは1～5の整数を示す）

す)で表される(ポリ)プロビレングリコールまたは(ポリ)プロビレングリコールモノアルキルエーテル、一般式: $R^{10}CO-O-(C_3H_6O)_n-R^9$ (式中、 R^9 は水素原子または炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、 n は1~5の整数、 R^{10} は炭素数1~10の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基を示す)で表される(ポリ)プロビレングリコールエステルまたは(ポリ)プロビレングリコールエーテルエステルなどを好ましく用いることができる。前記成膜助剤の具体例としてはたとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類; ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロビレングリコールモノメチルエーテル、プロビレングリコールモノエチルエーテル、プロビレングリコールモノブチルエーテル、プロビレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロビレングリコールモノメチルエーテル、ジプロビレングリコールモノエチルエーテル、ジプロビレングリコールモノブチルエーテル、ジプロビレングリコールモノイソブチルエーテル、トリプロビレングリコールモノメチルエーテル、トリプロビレングリコールモノエチルエーテル、トリプロビレングリコールモノブチルエーテル、トリプロビレングリコールモノイソブチルエーテルなどのエーテル類; エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロビレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロビレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロビレングリコールモノエチルエーテルアセテート、トリプロビレングリコールモノブチルエーテルアセテート、トリプロビレングリコールモノイソブチルエーテルアセテートなどのエーテルエステル類などがあげられ、またプロビレングリコールフェニルエーテル、プロビレングリコールジアセテート、2,2,4-トリメチルベンタジオール-1,3-モノイソブチレートなどを用いることもできるが、とくに2,2,4-トリメチルベンタジオール-1,3-モノイソブチレートがエマルジョン(A)に対する安定性にすぐれる点から好ましい。

【0077】これら成膜助剤は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。また成膜助剤成分(B)には成膜助剤以外の溶剤を含有させることもできる。かかる溶剤を含有させるばあいには、該溶剤の量は、成膜助剤の量をこえない範囲で調整すればよい。該溶剤の種類にはとくに限定がなく、たとえばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類; キシレン、トルエンなどの芳香族溶剤; 酢酸ブチル、酢酸エチルなどのエステル類; アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などがあげられる。

【0078】本発明に用いられる紫外線吸収剤および光安定剤は固体状であればとくに限定がない。前記紫外線吸収剤の具体例としては、たとえば2-[2-ヒドロキシ-3,5-ジ(2,2-ジメチルベンジル)-フェニル]2Hベンゾトリアゾール(日本チバガイギー(株)製TINUVIN900(登録商標)、2-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(日本チバガイギー(株)製TINUVIN328(登録商標)などがあげられ、また前記光安定剤の具体例としては、たとえば2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ベンタメチル-4-ビペリジニル)(日本チバガイギー(株)製TINUVIN144(登録商標)、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ(4,5)デカン-2,4-ジオン(日本チバガイギー(株)製TINUVIN440(登録商標)などがあげられる。

【0079】なお、前記紫外線吸収剤および光安定剤の平均粒子径は、とくに限定がないが、かかる紫外線吸収剤および/または光安定剤を懸濁させるばあいには、通常0.2~10μm程度、なかんづく0.5~5μm程度であることが好ましい。また、成膜助剤成分(B)中の紫外線吸収剤および/または光安定剤の含有量はとくに限定がないが、取り扱い易さなどの点から通常0.5~50重量%であることが好ましい。

【0080】前記成膜助剤で溶解あるいは懸濁させた紫外線吸収剤および/または光安定剤は、たとえばホモジナイザーなどで成膜助剤中に紫外線吸収剤、光安定剤それぞれ単独でまたは両者を溶解または均一に懸濁させることによってえられる。これら成膜助剤成分(B)を前記エマルジョン(A)に混合することによって本発明の硬化性樹脂組成物をうることができる。なお、エマルジョン(A)と成膜助剤成分(B)とはあらかじめ混合してもよく、また使用時に混合してもよい。

【0081】前記エマルジョン(A)と成膜助剤成分(B)の配合割合は、成膜助剤成分(B)の添加にともなう成膜助剤の量がエマルジョン(A)の樹脂固形分に対して1重量%以上、好ましくは2重量%以上となり、かつ紫外線吸収剤および/または光安定剤の量がエマルジョン(A)の樹脂固形分100部に対して0.05~10部なかんづく0.1~5部となるように調整することが好ましい。前記成膜助剤の量がエマルジョン(A)の樹脂固形分に対して1重量%未満であるばあいには成膜性が劣り、またかかる紫外線吸収剤および/または光安定剤の配合量が0.05部未満であるばあいには、えられる樹脂組成物の耐候性の向上が不充分となる傾向があり、また10部をこえるばあいには塗膜への着色が見られる傾向がある。

【0082】本発明の硬化性樹脂組成物の架橋による硬化を促進させようとするばあいには、必要に応じて被塗

布物への塗布時などに硬化剤を配合することができる。【0083】前記硬化剤としては、たとえばジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジメトキサイド、トリブチルスズサルファイト、ジブチルスズチオグリコレート、オクチル酸スズなどの有機スズ化合物、アルミニウムプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネット)、エチルアセトアセテートアルミニウムジソプロピレートなどの有機アルミニウム化合物などの有機金属化合物; バラトルエンスルホン酸などの酸性化合物; 水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性化合物; 酸性リン酸エステルとアミンとの混合物あるいは反応物などがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができるが、これらのなかでは硬化活性が高いという点から有機スズ化合物および有機アルミニウム化合物が好ましい。

【0084】なお、硬化剤として有機金属化合物を用いるばあいには、あらかじめたとえばアルキルエーテル型の界面活性剤を用いて乳化したものを、被塗布物への塗布時に樹脂組成物に添加すると、樹脂組成物が硬化性および保存安定性にすぐれるので好ましい。

【0085】前記硬化剤の配合量は、エマルジョン(A)の樹脂固形分100部に対して0.01~10部、なかんづく0.1~5部であることが好ましい。かかる配合量が0.01部未満であるばあいには、硬化剤を用いたことによる硬化活性の発現効果が不充分となる傾向があり、また10部をこえるばあいには、えられる樹脂組成物を用いて形成された塗膜の耐水性が低下する傾向がある。

【0086】また、本発明においては、通常塗料に用いられている、たとえば二酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、カオリンなどの白色顔料、カーボンブラック、ベンガラ、シアニンブルーなどの有色系顔料などの顔料、コロイダルシリカ、可塑剤、溶剤、分散剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、造膜助剤などの添加剤、エチルシリケート、メチルシリケートあるいはそれらの部分加水分解縮合物などを、必要に応じて前記硬化性樹脂組成物に配合することができる。

【0087】また、市販されている水系の塗料を、本発明の硬化性樹脂組成物に配合することができる。かかる水系の塗料としては、たとえばアクリル系塗料、アクリルメラミン系塗料などの熱硬化性アクリル塗料、アルキッド塗料、エポキシ系塗料、フッ素樹脂塗料などがあげられ、これらを配合したばあいには、樹脂組成物を用い

て形成された塗膜の耐候性、耐酸性、耐溶剤性などを向上させることができる。また増粘剤などの添加剤を配合することによって、本発明の硬化性樹脂組成物は接着剤、粘着剤などの用途に用いることも可能である。

【0088】また、本発明においては、架橋剤として、たとえばメラミン樹脂、イソシアネート化合物などを硬化性樹脂組成物に添加し、速硬化性などを付与することもできる。

【0089】本発明の硬化性樹脂組成物を、たとえば浸漬、吹付け、刷毛などを用いた塗布などの通常の方法によって被塗布物に塗布し、常温でそのまま、または60~200°C程度で焼付けて硬化させ、塗膜をうることができる。

【0090】本発明の硬化性樹脂組成物は、たとえば建築内外装用、メタリックベースあるいはメタリックベース上のクリアーなどの自動車用、アルミニウム、ステンレスなどの金属直塗用、ガラス直塗用、天然大理石、御影石などの石材直塗用、スレート、コンクリート、瓦などの窓業系基材直塗用の塗料をはじめ、表面処理剤として好適に使用しうるものである。

【0091】つぎに本発明の硬化性樹脂組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0092】製造例1~3(エマルジョン(A)の製造)

搅拌器、還流冷却器、チップガス導入管および滴下ロートを備えた反応容器に、脱イオン水40部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.9部(製造例1)またはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート(Newcol-560SN:日本乳化剤(株)製)0.9部(製造例2および3)、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1部、ロンガリット0.35部、酢酸アンモニウム0.5部、t-ブチルハイドロパーオキサイド0.2部および表1に示す組成の混合物158部中の20部を添加して初期仕込みを行なった。このうち、チップガスを導入しつつ50°Cに昇温し、1時間加温後、t-ブチルハイドロパーオキサイド0.5部および前記混合物158部中の残りの138部の混合物を滴下ロートにより3時間かけて等速滴下した。このうち、1時間後重合を行ない、脱イオン水を添加して樹脂固形分濃度が40重量%のエマルジョン(A)-1(製造例1)、(A)-2(製造例2)および(A)-3(製造例3)をえた。

【0093】

【表1】

表 1

製造例番号		1	2	3
混合物の組成(部)	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5	5	25
	ブチルメタクリレート	60	60	60
	メチルメタクリレート	20	20	5
	ブチルアクリレート	15	13	2
	ポリオキシエチレン鎖を有するメタクリル酸エステル (日本乳化剤社製、MA-50)	-	2	8
	脱イオン水	55	55	55
	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェート (Newcol-560SN)	2	2	2
デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム		1	-	-

【0094】製造例4～7（紫外線吸収剤および／または光安定剤を溶解または懸濁させた成膜助剤成分（B）の製造）

表2に示す組成でガラス容器に成膜助剤を入れ、紫外線吸収剤または光安定剤を加えたのち、ディスパーで1000 rpm×3分間攪拌し、成膜助剤成分（B）-1～(B)

-4を製造した。なお、表2中のCS-12は、2,2,4-トリメチルベンタンジオール-1,3-モノイソブチレートの商品名（チッソ（株）製）である。

【0095】

【表2】

表 2

製造例番号	成膜助剤成分の略称	組成(部)		
		成膜助剤	紫外線吸収剤	光安定剤
4	(B)-1	CS-12(75)	TINUVIN900(5) (懸濁)	-
5	(B)-2	ブチルセロソルブ(75)	TINUVIN328(5) (溶解)	-
6	(B)-3	ブチルセロソルブ(75)	-	TINUVIN144(5) (懸濁)
7	(B)-4	ジエチレングリコール モノブチルエーテルアセテート(75)	-	TINUVIN440(5) (懸濁)

【0096】実施例1～8および比較例1～5

製造例1～3でえられたエマルジョン（A）に製造例4～7でえられた紫外線吸収剤または光安定剤を含有した成膜助剤成分（B）および硬化剤としてジブチルスズジラウレートを表3に示す割合で配合し硬化性樹脂組成物をえた。

【0097】えられた硬化性樹脂組成物の耐候性を以下の方法にしたがって評価した。その結果を表3に示す。なお、比較例4においては、TINUVIN328とCS-12とを別

個に直接エマルジョンに添加した。

【0098】（耐候性）スレート板上に乾燥膜厚が30μmとなるように硬化性樹脂組成物を塗布し、常温で2週間乾燥したのち、サンシャインウェザオメーター（スガ試験機株式会社製）および光沢計（60°鏡面反射光）を用いて2000時間促進耐光性試験後の60°光沢保持率（%）を算出した。

【0099】

【表3】

表 3

実施例 番号	樹脂組成物の組成(部)			耐候性 (光沢保持率(%))
	エマルジョン (A)	成膜助剤成分 (B)	硬化剤	
1	(A) -1 (10)	(B) -1 (0.4)、(B) -3 (0.4)	0.04	73
2	(A) -1 (10)	(B) -2 (0.4)、(B) -4 (0.4)	0.04	72
3	(A) -2 (10)	(B) -1 (0.4)	0.04	82
4	(A) -2 (10)	(B) -2 (0.4)	0.04	76
5	(A) -2 (10)	(B) -3 (0.4)	0.04	75
6	(A) -2 (10)	(B) -4 (0.4)	0.04	76
7	(A) -3 (10)	(B) -1 (0.4)、(B) -4 (0.4)	0.04	85
8	(A) -3 (10)	(B) -2 (0.4)、(B) -3 (0.4)	0.04	81
比較例				
1	(A) -1 (10)	CS-12 (0.4)、ブチルカルビトールアセテート (0.4)	0.04	65
2	(A) -2 (10)	CS-12 (0.4)	0.04	68
3	(A) -3 (10)	CS-12 (0.4)、ブチルセロソルブ (0.4)	0.04	69
4	(A) -1 (10)	CS-12 (0.4) と TINUVIN328 (0.025) とを別個に添加	0.04	64

【0100】表3に示された結果から、実施例1～8でえられた硬化性樹脂組成物を用いて形成された塗膜は、紫外線吸収剤および／または光安定剤が含有されていない硬化性樹脂組成物(比較例1～3) や紫外線吸収剤または光安定剤は含有されているが、それらが成膜助剤中に溶解または懸濁されていない硬化性樹脂組成物(比較例4、5) を用いたばあいよりも耐候性がはるかにすぐ

れていることがわかる。

【0101】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂組成物は、耐候性にすぐれた塗膜を形成することができる。

【0102】したがって、本発明の硬化性樹脂組成物は、たとえば建築物内外装、自動車、家電製品などの塗装に好適に使用しうるものである。